

TR-414

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-40651

(43) 公開日 平成9年(1997)2月10日

| (51) Int.Cl. ⁸ | 識別記号 | 片内整理番号 | F I | 技術表示箇所 |
|---------------------------|-------|--------|----------------|--------|
| C 0 7 D 233/06 | | | C 0 7 D 233/06 | |
| B 0 1 J 31/26 | | | B 0 1 J 31/26 | X |
| // C 0 7 B 61/00 | 3 0 0 | | C 0 7 B 61/00 | 3 0 0 |

審査請求 未請求 請求項の数9 O L (全 4 頁)

(21) 出願番号 特願平7-196525

(22) 出願日 平成7年(1995)8月1日

(71) 出願人 000003300

東ソー株式会社

山口県新南陽市開成町4560番地

(72) 発明者 原 靖

山口県新南陽市政所4丁目6番6-404号

(72) 発明者 木曾 浩之

山口県新南陽市上迫町15-1

(72) 発明者 石川 真一

山口県新南陽市上迫町15-1

(72) 発明者 長井 康行

山口県下松市桃山町 133

(72) 発明者 高橋 満

山口県新南陽市土井2丁目15番4-301号

(54) 【発明の名称】 2-イミダゾリン類の製造法

(57) 【要約】

【目的】 2-イミダゾリン類の製造法において、塩を触媒とせず、硫化水素を副生しない方法を提供する。

【構成】 1, 2-ジアミン化合物とニトリル化合物を反応させて2-イミダゾリン類を製造する際に、金属酸化物及びカルボン酸の存在下で行う2-イミダゾリン類の製造法。

BEST AVAILABLE COPY

【特許請求の範囲】

【請求項1】 1, 2-ジアミン化合物とニトリル化合物を反応させて2-イミダゾリン類を製造する際に、金属酸化物及びカルボン酸の存在下で行うことを特徴とする2-イミダゾリン類の製造法。

【請求項2】 1, 2-ジアミン化合物が次式で表されることを特徴とする請求項1に記載の方法。



(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 は各々独立して水素、脂肪族、芳香脂肪族及び芳香族の基からなる群より選ばれる1種以上を意味する)

【請求項3】 ニトリル化合物が次式で表されることを特徴とする請求項1又は請求項2に記載の方法。



(式中、 R^4 は、水素、脂肪族、芳香脂肪族又は芳香族の基を意味する)

【請求項4】 反応を液相で実施することを特徴とする請求項1乃至請求項3のいずれかに記載の方法。

【請求項5】 金属酸化物が酸化銅であることを特徴とする請求項1乃至請求項4のいずれかに記載の方法。

【請求項6】 金属酸化物が酸化亜鉛であることを特徴とする請求項1乃至請求項4のいずれかに記載の方法。

【請求項7】 金属酸化物が酸化ニオブであることを特徴とする請求項1乃至請求項4のいずれかに記載の方法。

【請求項8】 金属酸化物が酸化クロムであることを特徴とする請求項1乃至請求項4のいずれかに記載の方法。

【請求項9】 金属酸化物が酸化マンガンであることを特徴とする請求項1乃至請求項4のいずれかに記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、イミダゾリン類の製造法に関する。

【0002】

【従来の技術】ジアミン化合物及びニトリル化合物を原料とする2-イミダゾリンの製造には、以下の方法が知られている。

【0003】特公昭39-24965号公報には、硫黄の存在下で反応させる方法が記載されている。硫黄を触媒とする方法は、反応中に極めて毒性の高い硫化水素が副生する他、イミダゾリンからイミダゾールを製造する場合、残存する硫黄が触媒のNiを被毒し、反応を阻害する等の問題があった。

【0004】この問題を解決するために、特公平5-39943号公報には酢酸銅、塩化銅等の銅塩触媒、特開昭62-195369号公報には酢酸亜鉛、塩化亜鉛等亜鉛塩を触媒とする方法が記載されている。酢酸銅、酢酸亜鉛等の塩を使うと、触媒が反応液に溶解するため、

触媒の回収が困難であり、また触媒が生成物を汚染する。また、銅、亜鉛の塩化物を使用した場合は、塩化物イオンのため生じる装置の腐食が問題となる。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】従来の方法は、硫化水素が副生する、反応を阻害する、精製を必要とする、装置腐食がおこる、触媒の回収が困難等の問題があり、十分なレベルに達しているとは言いがたい。したがって、塩を触媒とせず、硫化水素を副生しない方法の開発が望まれていた。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、イミダゾリン類の製造法について鋭意検討した結果、触媒として金属酸化物及びカルボン酸を使用することによって、硫化水素の発生も無く、触媒の回収も容易であり、また塩触媒を使用した場合生じる汚染、腐食という問題も無く、イミダゾリン類の製造が可能であるという新規な事実を見だし、本発明を完成させるに至った。

【0007】すなわち、本発明は、1, 2-ジアミン化合物とニトリル化合物を反応させて2-イミダゾリン類を製造する際に、金属酸化物及びカルボン酸の存在下で行うことを特徴とする2-イミダゾリン類の製造法である。

【0008】以下に本発明をさらに詳細に説明する。

【0009】本発明の方法において使用される触媒は金属酸化物及びカルボン酸である。本発明の方法においていう金属酸化物としては、例えば、酸化アルミニウム、二酸化ケイ素、酸化チタン、酸化バナジウム、酸化クロム、酸化マンガン、酸化鉄、酸化コバルト、酸化ニッケル、酸化銅、酸化亜鉛、酸化イットリウム、酸化ジルコニウム、酸化ニオブ、酸化モリブデン、酸化銀、酸化カドミウム、酸化インジウム、酸化スズ、酸化タンタル、酸化タングステン、酸化レニウム、酸化鉛、酸化ランタン、酸化セリウム等が挙げられるが、その中でも活性選択性が向上するため、酸化銅、酸化クロム、酸化マンガン、酸化亜鉛、酸化ニオブが特に好ましい。酸化銅には、酸化銅(I)、酸化銅(II)があるが、どちらを使用しても良く、銅水酸化物も酸化物と同様に使用することができる。亜鉛、ニオブについても、同様に水酸化物が使用できる。また、酸化銅を担体に担持して使用しても良い。担体としては、シリカ、アルミナ等の酸化物、シリカーアルミナ等の複合酸化物、活性炭、多孔質ガラス、多孔質セラミックス等が使用できる。

【0010】また金属酸化物は他の金属酸化物と混合しても使用できる。例えば、銅クロマイト、酸化銅-酸化亜鉛等も使用できる。

【0011】カルボン酸に特に制限はないが、蟻酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、イソ酪酸、吉草酸、イソ吉草酸、ピバル酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、2-エチルヘキサン酸等の脂肪族飽

和モノカルボン酸類、シュウ酸、マロン酸、こはく酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸等の脂肪族飽和ジカルボン酸類、アクリル酸、プロピオール酸、メタクリル酸、クロトン酸、イソクロトン酸、オレイン酸、エライジン酸、マレイン酸、フマル酸、シトラコン酸、メサコン酸等の脂肪族不飽和カルボン酸類、しょう酸、安息香酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、ナフトエ酸、トルイル酸、ヒドロアトロバ酸、アトロバ酸、けい皮酸等の炭素環式カルボン酸類、フル酸、テン酸、ニコチン酸、イソニコチン酸等の複素環式カルボン酸類、モノクロロ酢酸、ジクロロ酢酸、トリフルオロ酢酸等が例示される。しかし、触媒が生成物純度に影響を与えないようにするために、原料のニトリルに対応するカルボン酸を使用するのが好ましい。例えば、アセトニトリルを原料とした場合は、触媒としては酢酸を使用するのが良い。

【0012】また、カルボン酸化合物は塩の形で使用しても一向に差支えない。

【0013】金属酸化物とカルボン酸の比に特に制限はない。カルボン酸、又は金属酸化物だけでは、反応は遅いが、両方が存在すると反応は大きく加速される。

【0014】なお本発明の方法における条件では、ジアミン化合物が存在するため系中は強塩基性になり、金属酸化物とカルボン酸とが反応して塩を形成することはない。

【0015】本発明の方法において使用される原料は、1, 2-ジアミン化合物とニトリル化合物である。1, 2-ジアミン化合物は式(1)で示される化合物であり、



(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 は各々独立して水素、脂肪族、芳香脂肪族及び芳香族の基からなる群より選ばれる1種以上を意味する)

ニトリル化合物は式(2)で示される化合物である。

【0016】



(式中、 R^4 は水素、脂肪族、芳香脂肪族又は芳香族の基を意味する)

1, 2-ジアミン化合物としては、例えば、エチレンジアミン、プロピレンジアミン、ブチレンジアミン、ペンチレンジアミン、ヘキシレンジアミン、オクチレンジアミン、ノニレンジアミン、デシレンジアミン、シクロヘキシルエチレンジアミン、ベンジルエチレンジアミン、フェニルエチレンジアミン、メトキシフェニルエチレンジアミン、ジメチルフェニルエチレンジアミン、トリルエチレンジアミン、N-シクロヘキシルエチレンジアミン、N-ベンジルエチレンジアミン、N-フェニルエチレンジアミン、N-メトキシフェニルエチレンジアミン、N-ジメチルフェニルエチレンジアミン、N-トリルエチレンジアミン等が例示される。

【0017】また、ニトリル化合物としては、例えば、アセトニトリル、プロピオニトリル、イソブチロニトリル、2-エチルヘキシロニトリル、ラウロニトリル、ステアロニトリル、シクロヘキシルニトリル、フェニルアセトニトリル、フェニルプロピオニトリル、ベンゾニトリル、メチルベンゾニトリル、ジメチルベンゾニトリル、メトキシベンゾニトリル、ジメチルベンゾニトリル、ナフトニトリル、シアノピリジン、マロンニトリル、アジボニトリル、フタロニトリル、ジシアノジフェニル等が例示される。1, 2-ジアミン化合物とニトリル化合物は化学当量又は一方の過剰で反応を行うことができる。

【0018】本発明の方法において、反応温度は、反応速度の向上、アミン類の分解抑制及びイミダゾリン類の収率向上のため、通常100~300℃の範囲で行われるが、150~250℃で行うことが更に好ましい。

【0019】本発明の方法は通常液相で実施される。

【0020】本発明の方法において、反応は、原料を液状に保てれば良く、常圧、又は加圧下で行うことができる。この反応では、反応中にアンモニアが生成するため反応圧力が上昇するが、このアンモニアは反応途中で除去することもできるし、反応が終了してから除去することもできる。反応温度が原料の沸点を越えている場合は、加圧下で反応を実施するか、凝縮器を設け、原料を液化する必要がある。

【0021】本発明の方法においては、溶媒を使用してもしなくても良い。溶媒としては、反応条件に不活性なものであれば特に制限はなく、水等、イミダゾリン類を分解するものの使用は好ましくない。

【0022】本発明の方法は、連続反応で実施しても良いし、回分反応、半回分反応で実施しても良い。また、固定床でも懸濁床でも反応できる。触媒の形態は、反応形式によって、最適なものを選択すれば良く、粉末で使用するも良いし、成型して使用するも良い。

【0023】本発明の方法においては、反応生成物のイミダゾリン類は、精製しても、精製せずに、脱水素してイミダゾールとしても良い。イミダゾリン類の精製方法は蒸留、再結晶等種々の方法が知られているが、どの方法を用いても一向に差支えない。

【0024】

【実施例】以下、本発明を実施例にて説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0025】実施例1

200mlのステンレス製オートクレーブにエチレンジアミン:60.1g, アセトニトリル:45.2g, 活性亜鉛華:3g, 酢酸:1.5gを入れ、窒素置換した後、200℃に加熱した。反応圧力が2.5MPa以上になったら、脱圧し、圧力を下げ、3時間反応した。反応終了後、これを冷却し、ガスクロマトグラフィーで分析したところ、エチレンジアミン転化率は99%であ

り、2-メチルイミダゾリンの選択率は98%であった。なお、活性亜鉛華は反応終了後も反応液に溶解せず、回収された。

【0026】比較例1

触媒として、活性亜鉛華：4.5gを使用し、酢酸を使用しなかった以外は実施例1と同じ方法で反応をおこなった。反応終了後、これを冷却し、ガスクロマトグラフィーで分析したところ、エチレンジアミン転化率は14%であり、2-メチルイミダゾリンの選択率は82%であった。

【0027】比較例2

触媒として、酢酸：4.5gを使用し、活性亜鉛華を使用しなかった以外は実施例1と同じ方法で反応をおこなった。反応終了後、これを冷却し、ガスクロマトグラフィーで分析したところ、エチレンジアミン転化率は22%であり、2-メチルイミダゾリンの選択率は71%であった。

【0028】実施例2

200mlのステンレス製オートクレーブにエチレンジアミン：60.1g、アセトニトリル：45.2g、活性亜鉛華：1.5g、酢酸：1.5gを入れ、窒素置換した後、180℃に加熱した。反応圧力が2.5MPa以上になったら、脱圧し、圧力を下げ、5時間反応した。反応終了後、これを冷却し、ガスクロマトグラフィーで分析したところ、エチレンジアミン転化率は97%であり、2-メチルイミダゾリンの選択率は96%であった。なお、活性亜鉛華は反応終了後も全く反応液に溶解せず、回収された。

【0029】比較例3

触媒として、酢酸亜鉛：3gを使用した以外は実施例2と同じ方法で反応をおこなった。反応終了後、これを冷却し、ガスクロマトグラフィーで分析したところ、エチレンジアミン転化率は92%であり、2-メチルイミダゾリンの選択率は96%であった。なお、酢酸亜鉛は反応終了後、反応液に溶解してしまい、回収できなかった。

【0030】実施例3

1Lのステンレス製オートクレーブにエチレンジアミン：75.1g、アセトニトリル：226g、活性亜鉛華：7.5g、酢酸：7.5gを入れ、窒素置換した後、180℃に加熱した。反応圧力が2.5MPa以上になったら、脱圧し、圧力を下げ、2時間反応した。これに、エチレンジアミン225.4gをポンプで5時間かけて供給した。その後2時間180℃に維持した後、これを冷却し、ガスクロマトグラフィーで分析したところ、エチレンジアミン転化率は98%であり、2-メチルイミダゾリンの選択率は97%であった。

【0031】実施例4

200mlのステンレス製オートクレーブにエチレンジアミン：60.1g、アセトニトリル：45.2g、酸

化マンガン添加銅クロマイト：3g、酢酸：1.5gを入れ、窒素置換した後、200℃に加熱した。反応圧力が2.5MPa以上になったら、脱圧し、圧力を下げ、3時間反応した。反応終了後、これを冷却し、ガスクロマトグラフィーで分析したところ、エチレンジアミン転化率は90%であり、2-メチルイミダゾリンの選択率は94%であった。

【0032】比較例4

触媒として、銅クロマイト4.5gを使用し、酢酸を使用しなかった以外は実施例1と同じ方法で反応をおこなった。反応終了後、これを冷却し、ガスクロマトグラフィーで分析したところ、エチレンジアミン転化率は51%であり、2-メチルイミダゾリンの選択率は97%であった。

【0033】実施例5

200mlのステンレス製オートクレーブにエチレンジアミン：60.1g、アセトニトリル：45.2g、酸化ニオブ：3g、酢酸：1.5gを入れ、窒素置換した後、200℃に加熱した。反応圧力が2.5MPa以上になったら、脱圧し、圧力を下げ、3時間反応した。反応終了後、これを冷却し、ガスクロマトグラフィーで分析したところ、エチレンジアミン転化率は98%であり、2-メチルイミダゾリンの選択率は98%であった。

【0034】実施例6

200mlのステンレス製オートクレーブに1,2-プロパンジアミン：74.1g、アセトニトリル：45.2g及び酸化銅(II)：3g、酢酸：1.5gを入れ、窒素置換した後、200℃に加熱した。反応圧力が2.5MPa以上になったら、脱圧し、圧力を下げ、3時間反応した。反応終了後、これを冷却し、ガスクロマトグラフィーで分析したところ、1,2-プロパンジアミン転化率は95%であり、2-メチルイミダゾリンの選択率は93%であった。

【0035】実施例7

200mlのステンレス製オートクレーブにエチレンジアミン：60.1g、プロピオニトリル：60.6g、酸化ニオブ：3g、プロピオン酸：1.5gを入れ、窒素置換した後、200℃に加熱した。反応圧力が2.5MPa以上になったら、脱圧し、圧力を下げ、3時間反応した。反応終了後、これを冷却し、ガスクロマトグラフィーで分析したところ、エチレンジアミン転化率は99%であり、2-エチルイミダゾリンの選択率は92%であった。

【0036】

【発明の効果】本発明は、硫化水素の発生も無く、また触媒の回収も容易で、塩触媒を使用した場合生じるイオンによる汚染、腐食という問題も無い、イミダゾリン類の製造方法を提供するものであり、極めて有意義である。